

汽车零部件包装用 PP/SBN 复合材料的性能研究

高红波, 孙峰

(洛阳职业技术学院, 洛阳 471000)

摘要: **目的** 研究单层氮化硼 (Single-layer Boron Nitride, SBN) 对聚丙烯 (Polypropylene, PP) 力学性能和摩擦性能的影响。**方法** 首先利用超声剥离和硅烷偶联剂 KH550 表面改性方法制得 SBN, 用高速混合机将 PP、马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 和 SBN 混合均匀; 然后利用注塑机通过熔融共混, 制备 PP/SBN 复合材料。**结果** 当 SBN 质量分数低于 1.6% 时, PP/SBN 的表面硬度和耐磨性能得到了进一步改善; 当 SBN 质量分数高于 1.6% 时, PP/SBN 的力学强度和摩擦性能降低; 当 SBN 质量分数为 1.6% 时, PP/SBN 的拉伸强度和冲击强度分别达到最大值 (35.27 MPa, 34.69 kJ/m²), 较纯 PP 分别提高了 10.7%, 18.8%。此时, PP/SBN 的摩擦因数和磨损率较纯 PP 分别降低了 15.1%, 32.4%。**结论** 当 SBN 质量分数为 1.6% 时, 对 PP 具有增强增韧作用, 复合材料的力学性能和耐磨性能都得到明显提高。

关键词: 聚丙烯; 单层氮化硼; 摩擦性能; 汽车零部件

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)21-0080-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.21.015

Properties of PP/SBN Composites for Automobile Parts Packaging

GAO Hong-bo, SUN Feng

(Luoyang Polytechnic, Luoyang 471000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of single-layer boron nitride (SBN) on the mechanical and friction properties of polypropylene (PP). Firstly, the SBN was prepared by ultrasonic exfoliation and surface modification method with silane coupling agent KH550. The PP, maleic anhydride grafted PP (PP-g-MAH) and SBN were uniformly mixed by a high-speed mixer. Then, an injection-molding machine was used to melt and blend the mixture to prepare PP/SBN composites. The surface hardness and wear resistance of PP/SBN were further improved when the mass fraction of SBN was lower than 1.6%. The mechanical strength and friction performance of PP/SBN were reduced when the mass fraction of SBN was higher than 1.6%. The tensile strength and impact strength of PP/SBN reached their maximum (35.27 MPa, 34.69 kJ/m²) when the mass fraction of SBN was 1.6%, respectively increased by 10.7% and 18.8% compared with pure PP. At this time, the friction coefficient and wear rate of PP/SBN respectively decreased by 15.1% and 32.4% compared with pure PP. The SBN (mass fraction of 1.6%) has enhanced and toughened effect on PP, and the mechanical properties and wear resistance of composites have been improved obviously.

KEY WORDS: polypropylene; single-layer boron nitride; friction properties; automobile parts

聚丙烯 (PP) 作为一种重要的热塑性聚合物, 产量位居通用塑料第 3 位, 具有质轻、成本低廉、抗挠曲性良好且易加工等优点, 可应用于汽车零部件等产品的包装材料、家电以及建筑材料等领域。由于 PP 存在低温易脆、自身磨损率大、表面易划伤以及易老

化发黄等缺点, 因此限制了其在工程领域的大范围推广^[1-2]。此外, 应用于汽车零部件包装领域、汽车装饰以及塑料齿轮等特殊场合的 PP 还要求具有一定的耐磨特性^[3-6], 因此, 针对 PP 摩擦性能的研究也非常重要。

收稿日期: 2018-03-06

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目 (18B460010)

作者简介: 高红波 (1969—), 女, 洛阳职业技术学院高级讲师, 主要研究方向为汽车装饰、汽车运输包装、新能源汽车技术等。

氮化硼作为一种非氧化物材料,晶体结构为类石墨结构,其硬度、热稳定性和化学稳定性与金刚石相近,并且具有高导热系数、抗氧化性、自润滑、耐腐蚀性以及高抗热震性等特性,广泛应用于高比强度复合材料、高性能航空摩擦材料、特种光电材料以及半导体材料等领域,被认为是最具潜能的材料之一。氮化硼的结构有以下特点,上下六角网格的原子互相对齐,相邻原子为异种原子,构成层状排列,层与层之间以较弱的范德华力结合,很容易相对滑移。氮化硼具有多种优良特性,针对 SBN 性能的研究将显得更具有研究价值^[7-9]。

文中首先利用超声剥离方法制得 SBN,然后再利用熔融共混法制备 PP/SBN 复合材料。随后在填充 SBN 的条件下,探讨 PP 复合材料的摩擦磨损机制和力学性能,为 PP 复合材料在汽车零部件包装上的应用提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 原料

主要原料:蓖麻油;聚丙烯(FB82N),熔体流动指数为 3.0 g/10 min(温度为 230 ℃,负载为 2.16 kg),东莞市汉腾塑胶原料有限公司;氮化硼,平均粒径小于 5 mm,潍坊邦德特种材料公司;马来酸酐接枝聚丙烯(WJ-5D98)东莞市樟木头金运来塑胶原料公司;偶联剂 KH550,级别为 BR,广州潮顺化工有限公司;分析级无水乙醇,天津化工原料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

主要设备:MA900 注塑机,海天塑机集团有限公司;YM-040S 超声仪,亿贝贸易(深圳)有限公司;DHG-9053A 真空干燥箱,上海和呈仪器制造有限公司;WDW-200 电子万能试验机,济南新试金试验机有限责任公司;SHR10A 混合机,张家港亿塑机械有限公司;QG-700 摩擦试验机,兰州中科凯华科技有限公司;HR2150A 型硬度计;JEM-2200FS 透射电镜,日本;ZBC7000 冲击试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 样品的制备

在 500 mL 的烧杯中加入 300 mL 质量分数为 99% 的无水乙醇并滴加 3 g 硅烷偶联剂 KH550,经 50 ℃ 水浴、20 min 搅拌后,再加入 100 g 氮化硼粉末,继续搅拌 2 h;然后在功率为 40 W 的条件下超声分散 30 min 后,放入转速为 7000 r/min 的离心机中离心分离 15 min;随后收集悬浮液并做冷冻干燥处理,最终得到的固体白色粉末为 SBN^[8-11](质量约为 82.6 g,产率约为 82.6%)。

文中将采用熔融法制备 PP/SBN 复合材料。将物

料(见表 1)于温度为 85 ℃ 的真空干燥箱中干燥 4~5 h,并按照表 1 的配比称取物料加入高速混合机中,同时滴加蓖麻油(物料与蓖麻油的质量比为 200 : 1);混合 20 min 后,将混合均匀后的物料加入注塑机(注塑机 1 区、2 区、3 区、喷嘴的温度分别为 190, 210, 230, 230 ℃),利用模具注塑成标准测试样条。

表 1 聚丙烯/单层氮化硼复合材料配比
Tab.1 Components of the PP/SBN composites

编号	PP 质量/g	PP-g-MAH 质量/g	SBN 质量/g	SBN 质量 分数/%
1	100	15	0	0
2	100	15	0.58	0.5
3	100	15	1.40	1.2
4	100	15	1.87	1.6
5	100	15	2.35	2.0
6	100	15	2.95	2.5
7	100	15	3.56	3.0

1.4 样品的测试

1) 冲击强度测试。根据 GB/T 1843—2008,样品规格为 80 mm×10 mm×4 mm,每组样品测试结果为随机 5 个试样取平均值(无缺口)。

2) 拉伸强度测试。根据 GB/T 1040.1—2006,样品为哑铃型,拉伸速率为 2 mm/min,每项测试 5 个试样取平均值。

3) 洛氏硬度测试。根据 GB/T 9342—1988,压头钢球直径 D 为 12 mm,加载时间为 20 s,压力为 588 N。

4) 摩擦性能测试。在 QG-700 摩擦试验机上测试复合材料的摩擦、磨损性能,偶件为 GCr15(外径尺寸为 40 mm)不锈钢环;样条尺寸:30 mm×6 mm×7 mm;试验条件:室温、干摩擦条件下,载荷为 200 N,时间为 30 min,摩擦副滑动速度为 0.4 m/s。试验前,试样经 900 目水砂纸打磨处理,样品表面的平均粗糙度 R_a 为 0.1~0.18 μm ,实验结果为 5 次结果的平均值。

2 结果与分析

2.1 单层结构氮化硼的表征

BN 剥离前、后的 TEM 照片分别见图 1a, 1b。由图 1a, 1b 可知,BN 剥离前为多层状排列的类石墨结构,随后被剥离成几乎透明的片状,因此可以说改性得到的白色粉末为 SBN。

2.2 复合材料的力学性能

SBN 的质量分数对 PP/SBN 复合材料冲击强度和拉伸强度的影响见图 2。从图 2 中可以看出,SBN 对 PP 的拉伸强度和冲击强度具有增强作用。当 SBN 的质量分数为 1.6% 时,复合材料的拉伸强度达到最大

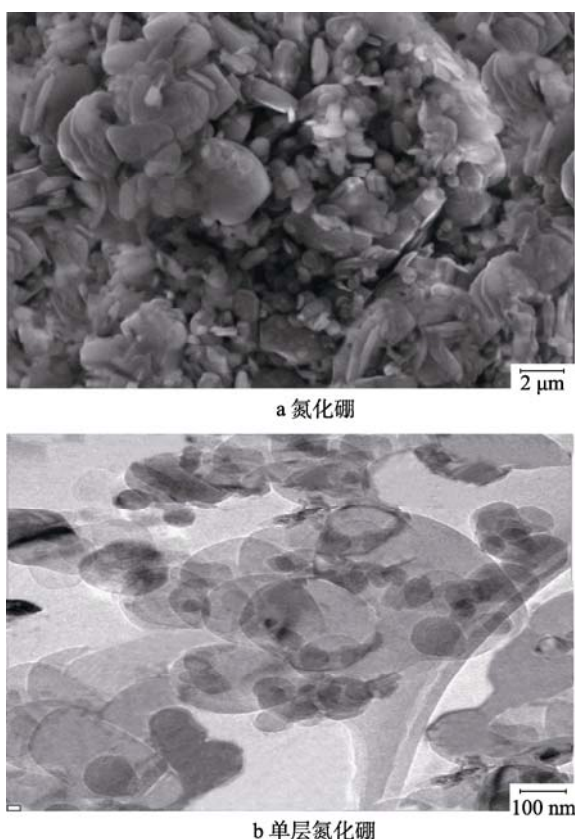


图1 氮化硼和单层氮化硼透射电镜
Fig.1 TEM image of BN and SBN

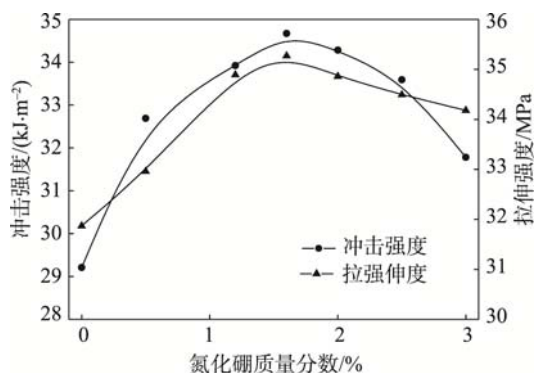


图2 单层氮化硼质量分数对复材料冲击强度和拉伸强度的影响曲线

Fig.2 Curve of influence of single-layer boron nitride mass fraction on impact strength and tensile strength of composites

值 35.27 MPa, 较纯 PP 增大了 10.7%; 随着 SBN 质量分数的继续添加, PP/SBN 复合材料的拉伸强度逐渐降低。当 SBN 的质量分数增大到 1.6% 时, 复合材料的冲击强度增大到最大值 34.69 kJ/m², 较纯 PP 提高了 18.8%。随着 SBN 质量的增加, PP/SBN 复合材料的冲击强度开始降低。一方面可能是当 SBN 质量分数低于 1.6% 时, 氮化硼可充分发挥自身物理特性, 对应力起到吸收和传递作用, 消耗和传递能量; 另一方面 SBN 的片层对聚丙烯大分子链表现出“钉扎”和阻碍作用, 并阻止应力产生的裂纹继续扩展, 因此,

复合材料的拉伸强度和韧性^[12-13]得到了提高。当 SBN 填充量超过 1.6% (质量分数) 时, SBN 在聚丙烯基体中发生团聚, 在界面间形成缺陷, 因此复合材料的拉伸强度和冲击强度呈现降低趋势。

2.3 复合材料的冲击断面形貌

含不同质量分数 SBN 的 PP/SBN 复合材料的冲击试样断面 SEM 见图 3。没有添加 SBN 时 (图 3a), PP 断裂面有明显裂纹, 并有许多凸起和凹坑。这说明受到应力作用时, 首先产生裂纹, 然后裂纹迅速向材料内部扩散, 表现为典型的脆性断裂。当 SBN (质量分数从 0.5% 增加到 1.6%) 加入后 (图 3b—d), 断口处凸起和凹坑逐渐减小且变得光滑, 表现为裂纹扩散缓慢。同时断面粗糙度较规整, 表明 SBN 在复合材料中分散比较均匀。当 SBN 的添加量 (质量分数从 2% 到 3%) 继续增大时, 复合材料断面粗糙程度开始表现的无规律, 并且在局部区域缺失严重 (图 3e—g), 说明 SBN 在这些区域团聚, 导致此区域出现应力缺陷, 因此受到外界冲击应力时, 此区域断裂。

2.4 复合材料的摩擦性能

PP/SBN 复合材料磨损率和摩擦因数的变化曲线见图 4, 随着 SBN 添加质量的增加, PP/SBN 复合材料的磨损率总体表现为先降后增的趋势。当 SBN 的质量分数为 1.6% 时, 复合材料的磨损率最低, 较纯聚丙烯降低了 32.4 %。此外, SBN 质量对复合材料摩擦因数的影响的总体变化趋势与磨损率相同, 表现为先减小后增加。当 SBN 的质量分数为 1.6% 时, 复合材料摩擦因数达到最小值 0.371, 较纯 PP 降低了 15.1%。其主要原因为: 一方面 SBN 对聚丙烯分子链具有一定的“钉扎”作用, 阻碍了 PP 大分子链的滑移和断裂, 同时 SBN 对聚丙烯还具有异相成核作用, 提高了复合材料的机械强度, 间接增大了复合材料摩擦抗变形能力^[14-16]。另一方面, 摩擦过程中, 摩擦表面的 SBN 先于 PP 基体承受负载, 因 SBN 具有优越的物理性能, 故复合材料的耐磨性在一定程度上得到提高。然而由于摩擦自身环境, 随着时间增加, 复合材料摩擦表面温度升高, PP 基体容易在复合材料摩擦面发生粘着, 产生疲劳摩擦, 使得复合材料的摩擦因数和磨损率减小。而当 SBN 填充量超过 1.6% 时, SBN 容易在复合材料中团聚, 减弱了 SBN 与 PP 基体的界面结合强度, 因此在摩擦过程中, 部分 SBN 会从复合材料摩擦面剥离并形成磨料。剥离的磨料直接作用于复合材料, 进而导致复合材料的摩擦因数和磨损率增大^[15]。

2.5 复合材料磨损率与硬度间的关系

PP/SBN 复合材料的表面硬度随 SBN 添加质量的变化曲线见图 5。从图 5 可以看出, PP/SBN 复合材

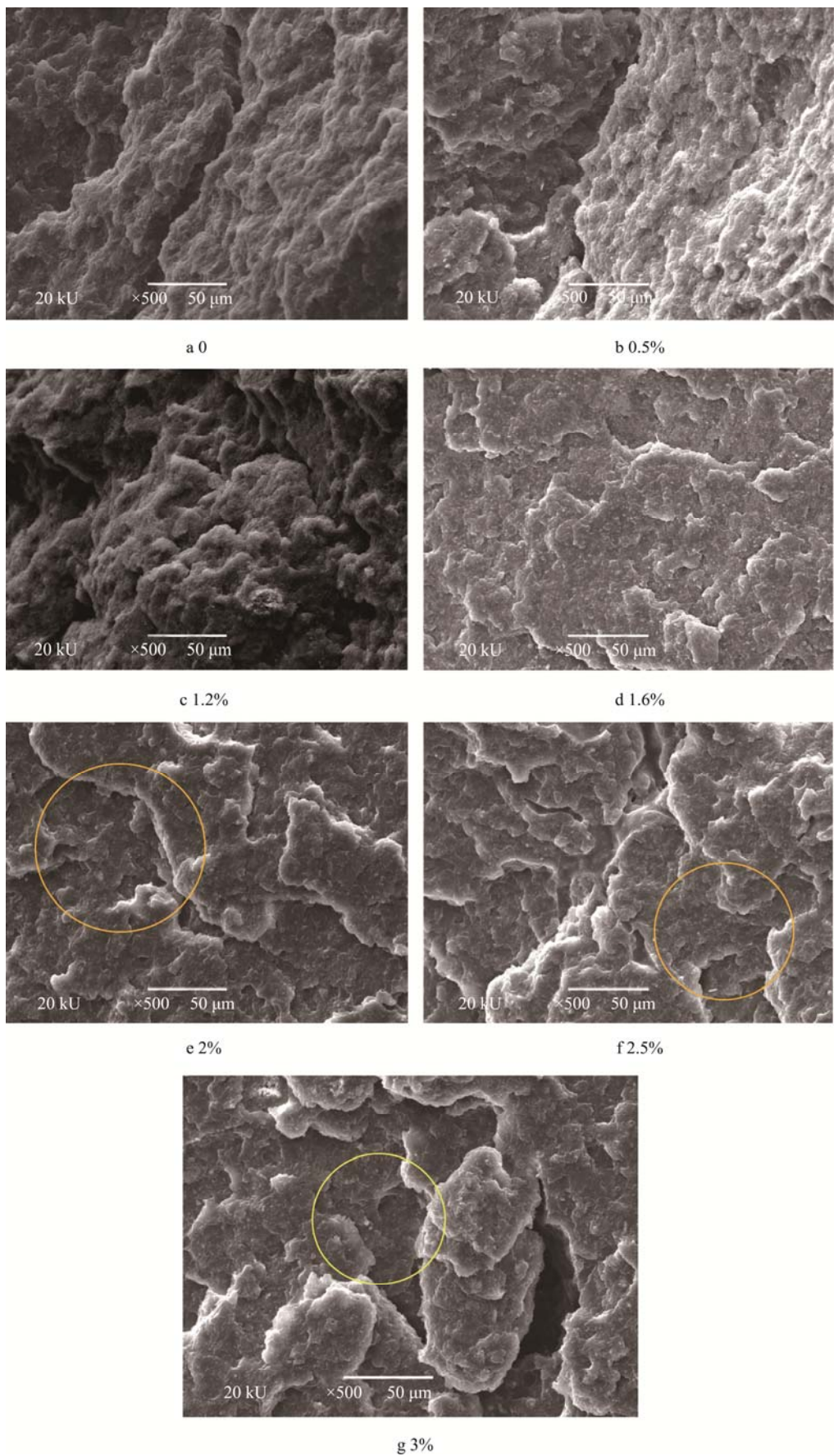


图 3 不同质量分数 SBN 的 PP/SBN 复合材料断面 SEM
Fig3. Sectional SEM photos of PP/SBN composites of SBN with different mass fractions

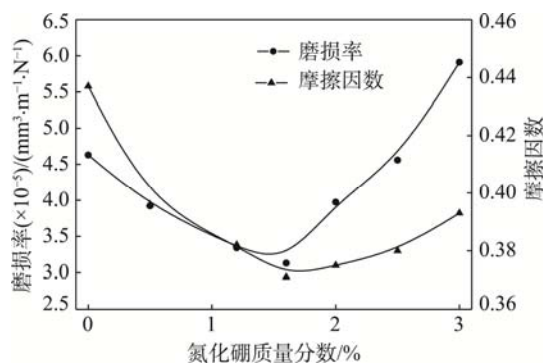


图4 单层氮化硼质量分数对复合材料磨损率和摩擦因数的影响曲线

Fig.4 Curve of influence of single-layer boron nitride mass fraction on wear rate and friction coefficient of composites

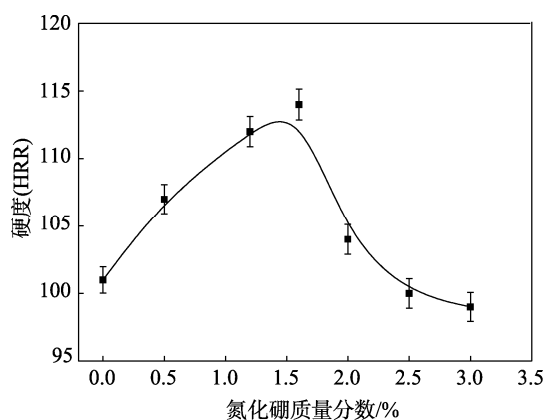


图5 单层氮化硼质量分数对复合材料表面硬度的影响曲线

Fig.5 Curve of influence of single-layer boron nitride mass fraction on surface hardness of composites

料的表面硬度随 SBN 添加质量的增加先增后减。当 SBN 填充质量分数为 1.6% 时, 硬度值达到最大为 HRR114, 较纯 PP 提高了 12.9%。当 SBN 的质量分数超过 1.6% 时, PP/SBN 复合材料的表面硬度呈现下降趋势。这是因为 SBN 的加入提高了复合材料的承载能力。此外 SBN 具有异相成核作用, 提高了 PP 的结晶程度。而当 SBN 质量分数大于 1.6% 时(见图 3e, 3f, 3g), 氮化硼容易团聚, 导致与基体界面间的粘结力降低或在结晶过程中形成晶型缺陷, 因此降低了复合材料的表面硬度^[14]。

PP/SBN 复合材料的磨损率与其表面硬度之间的曲线见图 6。从图 6 中可以看出, 当 SBN 的质量分数为 0, 0.5%, 1.2%, 1.6% 时, 复合材料的磨损率与其表面硬度的倒数大致呈正比关系, 此结果与 Archard^[17] 公式相一致, 即软硬质材料对摩时, 软质材料磨损率与表面硬度呈反比。而当 SBN 的质量分数大于 1.6% 时, 复合材料的磨损率与硬度间的拟合曲线偏差较大, 其主要原因可能为 SBN 的质量分数大于 1.6% 时, 复合材料的拉伸强度和冲击强度逐渐降低, 导致 SBN 与 PP 基体界面强度开始变差, 摩擦过程中部分 SBN

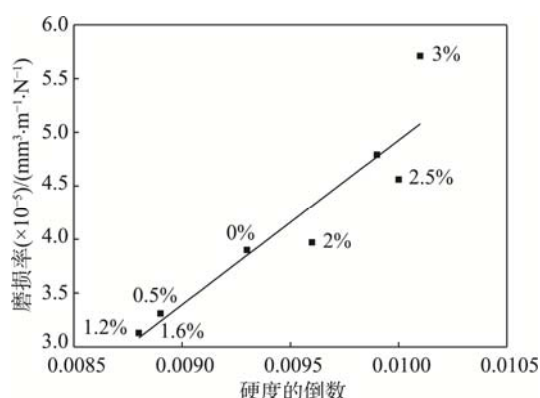


图6 复合材料的磨损率与硬度间的关系曲线

Fig.6 Curve of relation between wear rate and hardness of composites

剥离摩擦面, 进而使得复合材料的磨损率逐渐偏离线性拟合曲线。综上, 过量的 SBN 非但不能提升 PP/SBN 复合材料的摩擦性能, 反而会引起新的磨粒磨损, 此结果与上述分析相一致。

3 结语

1) 单层氮化硼能够增强 PP/BN 复合材料的力学强度。当氮化硼的添加量为 1.6% (质量分数) 时, PP/SBN 材料的冲击强度和拉伸强度分别达到最大值, 为 34.69 kJ/m², 35.27 MPa。当 SBN 添加量大于 1.6% (质量分数), PP/SBN 材料的冲击强度和拉伸强度均表现出下降现象;

2) SBN 能够提高复合材料的摩擦性能, 当 SBN 的质量分数为 1.6% 时, PP/SBN 材料的摩擦因数和磨损率均比纯 PP 降低了 15.1%, 32.4%。当 SBN 的添加量超过 1.6% (质量分数) 时, 摩擦过程会导致 SBN 脱落, 形成磨粒磨损, 降低了复合材料耐磨性能, 但磨损率得到提高。

参考文献:

- [1] 彭富昌, 邹建新, 叶蓬, 等. PP/TiO₂ 复合材料的力学性能研究[J]. 攀枝花学院学报, 2005, 22(5): 116—118.
PENG Fu-chang, ZOU Jian-xin, YE Peng, et al. Study on the Mechanical Properties of PP/TiO₂ Composites[J]. Journal of Panzhihua University, 2005, 22(5): 116—118.
- [2] BLEZKI A, HEIM H, PABMANN D, et al. Manufacturing of Self-reinforced All-PP Composites[J]. Synthetic Polymer-polymer Composites, 2012(1): 719—738.
- [3] 陆毅, 向定汉, 张巍. 碱处理剑麻纤维/聚丙烯复合材料的性能研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(2): 45—48.
LU Yi, XIANG Ding-han, ZHANG Wei. Study on Properties of Alkali-treated Sisal Fiber/PP Compo-

- sites[J]. *Lubrication Engineering*, 2011, 36(2): 45—48.
- [4] ASUKE F, ABDULWAHAB M, AIGBODION V S, et al. Effect of Load on the Wear Behaviour of Polypropylene/Carbonized Bone Ash Particulate Composite[J]. *Egyptian Journal of Basic & Applied Science*, 2014, 1(1): 67—70.
- [5] 沈宇新, 刘志强, 王新波, 等. 低表面能改性聚丙烯酸酯的合成及防污性能研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(10): 15—21.
- SHEN Yu-xin, LIU Zhi-qiang, WANG Xin-bo, et al. Synthesis and Antifouling Properties of Modified Polyacrylate Resin of Low Surface Energy[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(10): 15—21.
- [6] 卢美月, 王世伟. 不同工况下碳纳米管/聚丙烯复合材料摩擦性能研究[J]. *塑料工业*, 2016, 44(1): 85—112.
- LU Mei-yue, WANG Shi-wei. Study on Tribological Properties of Carbon Nanotubes/Polypropylene Composites under Different Working Conditions[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(1): 85—112.
- [7] 江薇. 单层氮化硼类石墨烯结构的电子结构和磁性的第一性原理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011.
- JIANG Wei. The Electronic and Magnetic Properties of Chemically Decorated Boron Nitride Sheet First-principles Study[D]. Chongqing: Southwest University, 2011.
- [8] 高世涛, 张长瑞, 刘荣军, 等. 氮化硼复合材料研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(5): 872—877.
- GAO Shi-tao, ZHANG Chang-rui, LIU Rong-jun, et al. Research Progress of Boron Nitride Composites[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(5): 872—877.
- [9] 高玉雯. 高性能氮化硼/双马来酰亚胺树脂复合材料的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2012.
- GAO Yu-wen. High Performance Boron Nitride/Bismaleimide Composites[D]. Suzhou: Suzhou University, 2012.
- [10] PAN B L, LI N, CHU G C, et al. Tribological Investigation of MC PA6 Reinforced by Boron Nitride of Single Layer[J]. *Tribology Letters*, 2014, 54: 161—170.
- [11] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials[J]. *Science*, 2011, 331: 568—571.
- [12] 张俞旭. 二维氮化硼纳米材料的制备和性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- ZHANG Yu-xu. The Synthesis and Property Investigation of Two-dimensional Boron Nitride Nanomaterials[D]. Jinan: Shandong University, 2012.
- [13] 高建, 袁正凯, 虞锦洪, 等. 氮化硼纳米片/环氧树脂复合材料的制备与热性能研究[J]. *绝缘材料*, 2014, 47(2): 17—24.
- GAO Jian, YUAN Zheng-kai, YU Jin-hong et al. Preparation and Thermal Properties Study of Boron Nitride/Epoxy Resin Composite[J]. *Insulating Materials*, 2014, 47(2): 17—24.
- [14] 韩金龙, 吴一, 顾强, 等. 立方氮化硼(CBN)对 Si_3N_4 /CBN复合材料力学性能及 Si_3N_4 相变的影响[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(5): 1254—1258.
- HAN Jin-long, WU Yi, GU Qiang, et al. Influence of Cubic Boron Nitride on Mechanical Property of Si_3N_4 /cBN and Phase Transformation of Si_3N_4 [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(5): 1254—1258.
- [15] 何子海, 虞锦洪, 江南, 等. 功能化氮化硼纳米片/环氧树脂复合材料的制备与热性能研究[J]. *绝缘材料*, 2015, 48(4): 8—13.
- HE Zi-hai, YU Jin-hong, JIANG Nan, et al. Preparation and Thermal Property of Functional Boron Nitride/Epoxy Composite[J]. *Insulating Materials*, 2015, 48(4): 8—13.
- [16] 牛永平, 甘立慧, 杜三明, 等. 硫酸钙晶须填充UHMWPE复合材料的摩擦磨损性能[J]. *润滑与密封*, 2010, 35(2): 11—14.
- NIU Yong-ping, GAN Li-hui, DU San-ming, et al. Friction and Wear Properties of UHMWPE Composite Filled with Calcium Sulphate Whiskers[J]. *Lubrication Engineering*, 2010, 35(2): 11—14.
- [17] 刘峰壁. 直齿圆柱齿轮磨损过程模拟[J]. *机械科学与技术*, 2004, 23(1): 55—57.
- LIU Feng-bi. Simulation of Wear Process in Spurgear[J]. *Mechanical Science and Technology*, 2004, 23(1): 55—57.